



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

REAÇÕES DE PROPANÓLISE DO PARAOXON METÍLICO UTILIZANDO ÓXIDO DE MAGNÉSIO COMO CATALISADOR

LUCAS MORCH NICOLAZI

Florianópolis
Novembro/2016

Lucas Morch Nicolazi

**REAÇÕES DE PROPANÓLISE DO PARAOXON METÁLICO
UTILIZANDO ÓXIDO DE MAGNÉSIO COMO CATALISADOR**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coorientador: Prof. Dra. Gizelle Inácio Almerindo

Florianópolis
Novembro/2016

Lucas Morch Nicolazi

**REAÇÕES DE PROPANÓLISE DO PARAOXON METÁLICO
UTILIZANDO ÓXIDO DE MAGNÉSIO COMO CATALISADOR**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador

Profa. Dra. Maria da Graça do Nascimento

Prof. Dr. Luiz Felipe Schmitz de Souza

Florianópolis
Novembro/2016

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Magali e Gladston por todo apoio, força, esperança, e amor que me deram para que eu pudesse chegar até a reta final do curso. As minhas irmãs Bianca, Priscila e Ingrid, em especial a Ingrid que me fortaleceu de todas as formas, com diversas conversas, sendo uma irmã amiga.

A minha noiva Sarita que sempre ao meu lado em todas as horas, me confortou, apoiou, me ensinou muito dentro e fora da química. Sem dúvida, agradeço a ela por chegar até aqui, pois o caminho foi longo. Agradecer também a sua família, que hoje faz parte da minha também.

Aos meus amigos colegas de turma, do grupo tchunai e do curso de química. A descontração, alegria dentro e fora de sala, facilitaram sem dúvida momentos mais difíceis semestres, sendo essenciais para o avanço e para chegar a esta etapa.

Ao professor Faruk Nome e a professora Haidi Fiedler pela oportunidade, e por me aceitar no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais, onde tive orientação para realizar este trabalho.

Aos colegas do laboratório LaCFI que me aceitaram no grupo, pelo convívio no dia-a-dia, colaboração no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, a professora Gizelle I. Almerindo, por toda sua força, competência, dedicação à química, e pelos ensinamentos que me passou fortalecendo este trabalho.

A UFSC pela oportunidade de ingressar em uma universidade pública e de qualidade, tornando este sonho uma realidade.

Ao INCT-Catálise, CNPq, UFSC e demais órgãos de fomento, pelo apoio financeiro e infraestrutura.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1 Histórico.....	12
2.2 Organofosforados: Ésteres de fosfatos.....	13
2.2.1 Degradação dos triésteres de fosfato.....	15
2.3 Catálise Heterogênea.....	16
2.3.1 Caracterização de catalisadores.....	18
2.3.2 Óxido de Magnésio.....	19
3 OBJETIVOS.....	21
3.1 Objetivos Geral.....	21
3.2 Objetivos Específicos.....	21
4 METODOLOGIA.....	22
4.1 Materiais e Reagentes.....	22
4.2 Hidratação do Óxido de Magnésio.....	23
4.3 Caracterização dos catalisadores.....	24
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
4.3.2 Análise de Adsorção Física do Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poro e Volume de Poro.....	24
4.3.3 Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD- CO₂).....	24
4.4 Testes catalíticos.....	25

4.4.1 Efeito da relação mol de substrato por massa de catalisador (mol/g) na reação de propanólise do DMPNPP.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Hidratação do Óxido de Magnésio.....	28
5.2 Caracterização dos materiais catalíticos.....	28
5.2.1 Análise Termogravimétrica(TGA).....	28
5.2.2 Análise de Adsorção Física do Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poro e Volume de Poro.....	29
5.2.3 Análise de Dessorção de CO ₂ com Temperatura Programada (TPD-CO ₂).....	31
5.3 Avaliação da atividade catalítica dos materiais catalíticos.....	32
5.3.1 Efeito da relação mol de substrato por massa de catalisador (mol/g) na reação de propanólise do DMPNPP.....	34
6 CONCLUSÃO.....	39
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Classe de ésteres de fosfato.	13
FIGURA 2: Agentes do (a) tipo G; (b) tipo V, usados como armas químicas.	14
FIGURA 3: Pesticida usado para fins agrícolas.	15
FIGURA 4: Gráfico de Energia versus Caminho da reação com ou sem catalisador.	17
FIGURA 5: Análises termogravimétrica (TGA), MgO_Hid e MgO_Nano.	29
FIGURA 6: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o (a) MgO_Hid e (b) MgO_Nano.	30
FIGURA 7: Curvas de distribuição de raios de poro obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do (a) MgO_Hid e (b) MgO_Nano. Foi utilizado o ramo de dessorção para o método BJH.[28]	30
FIGURA 8: Gráficos de absorbância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por (a) MgO_Hid, (b) MgO_Nano e (c) MgO_Cop. Condições experimentais: razão substrato/catalisador (mol/g) = $4,61 \times 10^{-4}$, temperatura = 80 °C, velocidade de agitação = 640 rpm e atmosfera inerte.	33
FIGURA 9: Gráficos de absorbância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por MgO comercial. Razões mol de substrato por grama de catalisador: $4,61 \times 10^{-6}$; $7,55 \times 10^{-6}$; $1,68 \times 10^{-5}$ e $3,15 \times 10^{-5}$.	35
FIGURA10: Gráficos de absorbância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por MgO comercial. Razões mol de substrato por grama de catalisador: $6,71 \times 10^{-5}$; $8,39 \times 10^{-5}$; $4,61 \times 10^{-4}$; $2,31 \times 10^{-3}$ e $4,61 \times 10^{-3}$.	36
FIGURA 11: Constante de velocidade observada em função da razão substrato/catalisador (mol/g) para a reação de propanólise do DMPNPP	

catalisada por MgO. Condições experimentais: temperatura = 80 °C, velocidade de agitação = 640 rpm e atmosfera inerte. 38

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Reação de propanólise do DMPNPP.	16
ESQUEMA 2: Interação entre CO ₂ e MgO. Adaptado da referência[27].	20
ESQUEMA 3: Representação do método de hidratação utilizando óxido comercial.	23
ESQUEMA 4: Representação do método utilizado nos testes catalíticos.[19]	26
ESQUEMA 5: Formação do óxido de magnésio pelo método de hidratação.	28

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Diferenças entre adsorção física e adsorção química. Adaptado da referência[20].	18
TABELA 2: Reagentes obtidos comercialmente e/ou sintetizados pelo grupo de pesquisa.	22
TABELA 3: Materiais utilizados.	22
TABELA 4: Temperaturas definidas na análise Termogravimétrica (TGA).	25
TABELA 5: Valores utilizados para o aumento da razão de substrato / catalisador (mol/g).	26
TABELA 6: Propriedades texturais calculadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ .	31
TABELA 7: Propriedades básicas dos materiais catalíticos.	32
TABELA 8: Avaliação catalítica dos catalisadores MgO_Hid, MgO_Nano, MgO_Cop e MgO comercial.	34

TABELA 9: Valores das constantes de velocidade (k_{obs}) e efeito catalítico (k_{obs}/k_{prop}) através da razão (substrato/catalisador) da cinética realizada. 37

LISTA DE ABREVIATURAS

B.E.T	- Método de Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H.	- Método de Barret-Joyner-Halenda
DMPNPP	- Dimetil 4-nitrofenil fosfato (paraoxon metílico)
DNA	- Ácido desoxirribonucléico
HP	- Hewlett Packard
k_{obs}	- Constante de velocidade observada
k_{prop}	- Constante da propanólise do paraoxon metílico
LaCFI	- Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
MgO_Cop	- Óxido de Magnésio (método de coprecipitação)
MgO_Hid	- Óxido de Magnésio (método de hidratação)
MgO_Nano	- Óxido de Magnésio (nano pó comercial)
RNA	- Ácido ribonucléico
TGA	- Análise Termogravimétrica
TPD	- Dessorção à Temperatura Programada

RESUMO

Este trabalho está centrado no estudo do óxido de magnésio como catalisador na reação de propanólise do triéster dimetil 4-nitrofenil fosfato (DMPNPP). Foram testados óxidos de magnésio obtidos pelo método de hidratação e coprecipitação, assim, como adquiridos comercialmente (MgO nano pó e MgO), totalizando quatro óxidos com diferentes propriedades. Para o MgO comercial, já previamente estudado pelo grupo de pesquisa, foram ampliados os estudos em relação a influência da relação de mol de substrato por grama de catalisador (mol/g). Os resultados de análise termogravimétrica mostraram a necessidade de uma etapa de ativação dos catalisadores para os testes catalíticos e indicaram a temperatura do tratamento térmico para a análise de adsorção física de nitrogênio. Utilizando os métodos BET e BJH foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção com valores característicos de materiais mesoporos. A análise de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono, indicou uma basicidade menor dos sítios do MgO nano e hidratado comparado ao MgO comercial. A atividade catalítica dos catalisadores MgO nano, MgO hidratado e MgO coprecipitado, apresentaram um valor menor para constante de velocidade, comparado ao MgO comercial. Por fim, o estudo de ampliação do MgO comercial mostrou que o aumento da razão substrato por catalisador (mol/g) provocou uma diminuição da constante de velocidade, devido à saturação da superfície do catalisador. Os dados cinéticos foram tratados como sendo de pseudo-primeira ordem e as medidas cinéticas foram realizadas utilizando a espectroscopia de UV/Vis, monitorando a formação do produto 4-nitrofenolato, em 405 nm.

Palavras-chave: Óxido de Magnésio, Propanólise, 4-nitrofenolato.

1 INTRODUÇÃO

Os compostos organofosforados são utilizados na indústria de agrotóxicos como pesticidas, inseticidas, bactericidas, entre outros. Tais usos e suas consequências ambientais, além do uso como armas químicas, motivaram a comunidade científica a encontrar formas de degradação destes tipos de compostos. Deste modo, encontrar sistemas eficazes que os degradem se torna de extremo interesse, sendo a degradação dos organofosforados a área de estudo deste projeto.

Neste trabalho, reações de propanólise catalisadas heterogeneamente são utilizadas como meios de degradação destes agentes tóxicos. O sistema em estudo utiliza óxido de magnésio como catalisador, pois o mesmo apresentou-se eficaz na degradação de triésteres, especialmente do paraoxon metílico, em outros trabalhos do grupo de pesquisa. O óxido de magnésio é um catalisador com sítios ativos básicos, sendo ideal para degradação. Ainda, a utilização de catalisadores heterogêneos facilita a posterior separação de reagentes e produtos. Assim, a ampliação dos estudos nesse caso visa examinar os diferentes comportamentos do óxido de magnésio através de um acompanhamento cinético.

Pretende-se examinar a reação em altas concentrações do paraoxon metílico, verificando se o óxido de magnésio mostra um ótimo desempenho como catalisador, possibilitando novos processos catalíticos nesta área de pesquisa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico

Com o crescimento populacional, exigiu-se da agricultura a necessidade de criar meios para o combate de pragas ou qualquer tipo de infestação. Dentre as diversas formas de combate, está o uso de agrotóxicos, que permitiram um grande avanço na produção de alimentos.¹ Também chamados de agroquímicos, vieram para reduzir as perdas de produtividade em meios rurais causadas por estas infestações.²

Entretanto, ao longo dos anos tem se visto problemas ambientais relacionados aos agroquímicos. Tais defensivos agrícolas são definidos como qualquer substância ou mistura de substâncias que promovam a destruição de pragas que podem contaminar os alimentos e causar doenças humanas, interferindo na produção, processamento e estocagem de produtos.¹

No Brasil, os defensivos agrícolas são largamente utilizados, e por isso o Brasil, devido às condições climáticas, encontra-se atualmente como um dos maiores mercados em agrotóxicos comparados aos Estados Unidos e Europa.³

Historicamente as pragas eram consideradas um castigo dos deuses em virtude do comportamento do homem. Com o passar do tempo, métodos de observação baseados em tentativa e erro foram desenvolvidos, e utilizados para diagnosticar insetos e fungos. Estudos científicos permitiram o avanço de novas práticas agrícolas, como fertilizantes em larga escala, e combate às pragas com o uso de compostos inorgânicos e extratos vegetais.¹

Posteriormente, na Segunda Guerra Mundial os inseticidas orgânicos sintéticos vieram em proporção maior, como por exemplo, os organoclorados utilizados para combater agentes transmissores. Porém um dos problemas destes compostos era a baixa solubilidade em água, e alta solubilidade em solventes apolares, como óleos e gorduras, ocasionando acúmulo no tecido adiposo dos organismos vivos. Outro fator era a alta estabilidade e resistência à degradação dos organoclorados. Nesse período, ainda, compostos a base de fósforo foram desenvolvidos, e classificados como organofosforados.¹

Os organofosforados foram desenvolvidos inicialmente para utilização como armas químicas nas grandes guerras. Possuem toxicidade mais aguda, comparados aos organoclorados, mas no meio ambiente são menos persistentes, sofrendo degradação mais rapidamente. Estes compostos são derivados do ácido fosfórico

possuindo em sua estrutura átomos de carbono, oxigênio, enxofre, nitrogênio e fósforo.¹ O átomo central é o fósforo pentavalente e geralmente possui uma ligação dupla ligada a oxigênio ou enxofre, enquanto o restante das três ligações estão com diversos grupos funcionais.⁴

2.2 Organofosforados: Ésteres de fosfato

Os ésteres de fosfatos são compostos organofosforados, e podem ser classificados como monoésteres, diésteres ou triésteres, de acordo com o número de grupos ésteres presentes (Figura 1). O número de hidroxilas presentes dividem os mono e diésteres em ácidos monopróticos e dipróticos, respectivamente.⁵

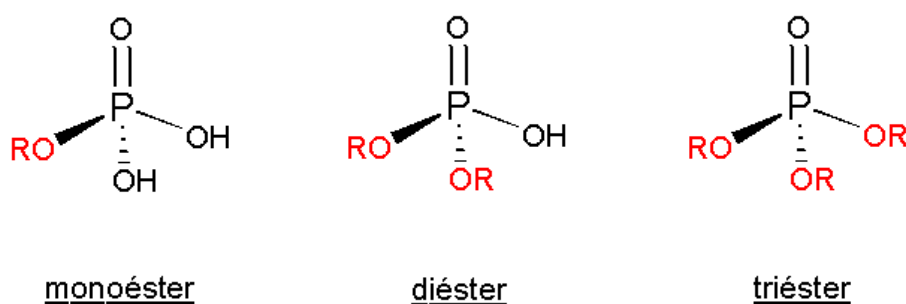


Figura 1: Classes de ésteres de fosfato.

Os monoésteres e diésteres são numerosos e estão presentes em estruturas biológicas como DNA e RNA. Já os triésteres não fazem parte de processos biológicos e são desenvolvidos industrialmente, sendo sua aplicação relacionada a plastificantes, reagentes na preparação de polímeros, complexantes de metais pesados, e na indústria agrícola como pesticidas ou, ainda, como armas químicas.⁵

Os triésteres de fosfatos são considerados agentes neurotóxicos sendo que a ligação fósforo oxigênio (P-O) confere a estes compostos, alta estabilidade, ou seja, a ligação química mencionada não sofre clivagem em condições normais.⁵

Estudos realizados na Alemanha após a Primeira Guerra Mundial, no final da década de 1930, revelaram a preparação de armas químicas que afetam o sistema nervoso. Podem ser considerados agentes neurotóxicos do tipo-G: Tabun, Sarin, Somam e o ciclosarin (Figura 2a). Estes agentes neurotóxicos, no entanto não foram utilizados na Segunda Guerra Mundial, mesmo sendo conhecido seu poder

toxicológico. Mais tarde na década de 1950 agentes mais tóxicos e persistentes foram desenvolvidos, sendo classificados como tipo V (Figura 2b): VX (S-2-(diisopropilamino)etil O-etilmetilfosfonotioato, desenvolvido nos EUA e Inglaterra) ou R-VX (Russian-VX, S-2-(dietilamino)etil O-isobutilmetilfosfonotioato). Estes compostos organofosforados, estocados em grande quantidade na época, possuem poder de inibição enzimática, provocando colapso no sistema nervoso central, convulsões e, até, a morte. Muitos dos agentes neurotóxicos são derivados de ésteres fosfóricos, possuindo estrutura similar aos compostos utilizados como pesticidas e inseticidas, como por exemplo, o paraoxon metílico.^{2,4,5}

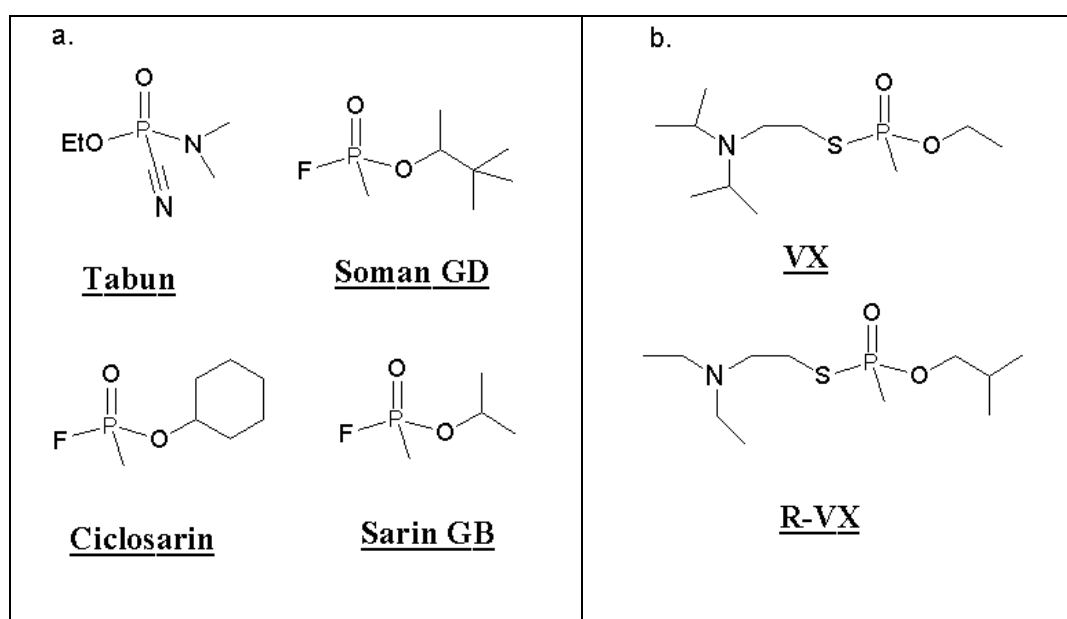


Figura 2:Agentes do (a) tipo G; (b) tipo V, usados como armas químicas.

Destacando-se neste trabalho o metil paraoxon (dimetil p-nitrofenil fosfato) (Figura 3), um éster derivado do ácido fosfórico com três hidrogênios substituídos por grupos alquílicos e arílicos.⁴ Em virtude da grande similaridade do paraoxon metílico com os agroquímicos, a sua toxicidade aos mamíferos é menor que aquela dos organofosforados de uso militar.²

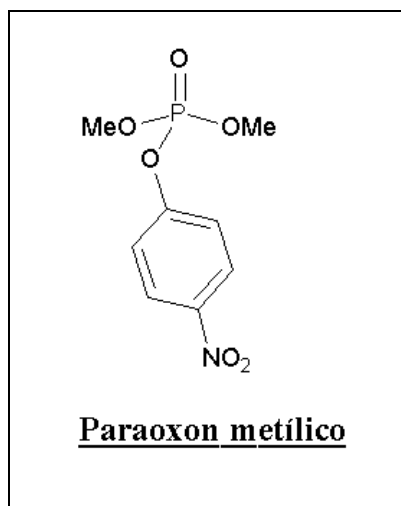


Figura 3: Pesticida usado para fins agrícolas.

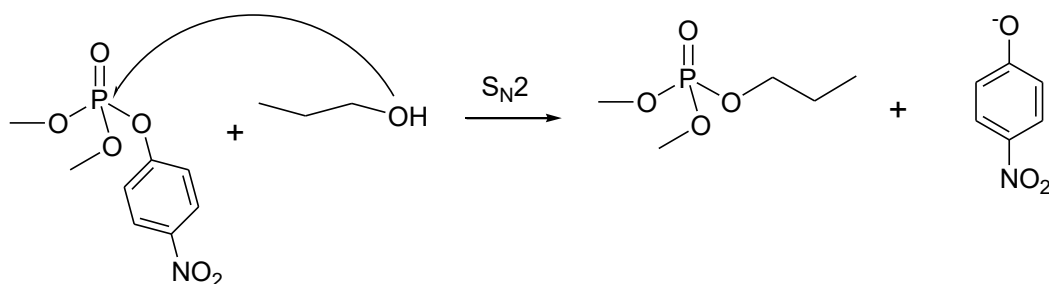
A busca de soluções para eliminação dos resíduos de pesticidas e dos estoques existentes de armas químicas tornou-se uma preocupação atual, motivando o estudo da reatividade dos agentes organofosforados, para que posteriormente se pudessem propor formas de degradação e destruição desses tipos de compostos. O objetivo da degradação destes compostos nocivos é o de controle ambiental. Diante disso, a comunidade científica tenta encontrar metodologias eficientes para degradação de triésteres de fosfatos.⁵⁻¹¹

2.2.1 Degradação dos triésteres de fosfato

Como ponto de partida, foram realizados estudos em meio aquoso para degradação dos ésteres de fosfatos, cujo centro eletrofílico da reação é o átomo de fósforo.⁶ Foram ampliados então os estudos de reações de substituição nucleofílica de diversos triésteres de fosfatos.¹²

Um enfoque importante foram os acompanhamentos cinéticos das reações de diversos tipos de triésteres de fosfato.⁷⁻⁹ Dependendo da estrutura do substrato, a constante de velocidade da reação é aumentada, pois melhores grupos de saída tornam a reação mais rápida. Mais especificamente, na reação de propanólise do paraoxon metílico após o ataque nucleofílico do propanol no átomo de fósforo, aparecem em solução o grupo de saída 4-nitrofenolato e o dimetil propil fosfato, conforme apresentado no Esquema 1. O produto da reação, o dimetil propil fosfato é estruturalmente relacionado com uma classe de compostos retardantes de

chamas.¹³ A constante de velocidade para a reação de propanólise do metil paraoxon é muito lenta na ausência de catalisador, cerca de $1,50 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$.¹⁰



Esquema 1: Reação de propanólise do DMPNPP.

Nesse âmbito, nosso grupo de pesquisa (LaCFI) tem direcionado esforços na preparação de catalisadores, e no estudo de diferentes formas de catálise, que permitam o aumento das constantes de velocidade da reação em relação à reação sem catalisadores (propanólise espontânea). A catálise heterogênea é o foco atual para o estudo dessas reações.¹⁰

2.3 Catálise: Catálise Heterogênea

A catálise foi inserida pelos alquimistas já no século XVII, através do estudo de reações químicas. Fenômenos eram evidenciados, mas não se usava o nome “*catálise*” na época. Em 1835 Berzelius introduziu o conceito de catálise (Katalyse) e em 1901 Ostwald definiu “*catalisador*” como qualquer substância que altera a velocidade de uma reação química sem aparecer como produto final.¹⁴ Desta forma, o processo catalítico visa diminuir a barreira de ativação (E_a), alterando o mecanismo de reação e fornecendo uma nova alternativa de reação, com uma energia de ativação menor que aquela sem catalisador (Figura 3).¹⁵

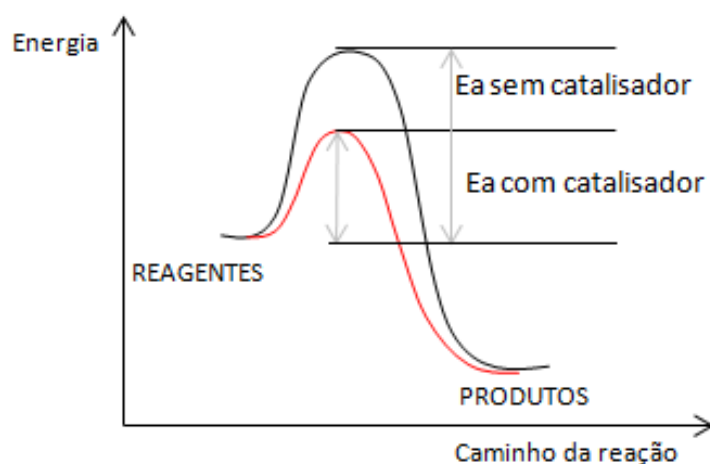


Figura 4: Gráfico de Energia versus Caminho da reação com ou sem catalisador.

A catálise desempenha papel importante para humanidade, pois indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas dependem da catálise. Cerca de 90% dos produtos industriais derivam de processos catalíticos. Ainda, os processos catalíticos trazem muitos benefícios como, por exemplo, economia de tempo, redução de custos e remoção de poluentes. Considera-se a catálise como um dos doze princípios da Química Verde.^{16,17}

A catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Na homogênea, o catalisador e os reagentes estão em uma única fase e na heterogênea o catalisador está em uma fase separada dos reagentes e produtos.¹⁵ Algumas vantagens apresentadas na catálise heterogênea são: facilidade de separação do catalisador dos reagentes e produtos, facilidade no manuseio, maior controle de seletividade e estabilidade.¹⁷

Os catalisadores heterogêneos apresentam em seu sítio ativo um aglomerado de átomos, que em muitos casos são metais ou óxidos metálicos. Os sítios ativos podem possuir, por exemplo, propriedades ácidas (TiO_2 e Al_2O_3) e/ou propriedades básicas (MgO , Al_2O_3 , CaO e SrO) que são fundamentais para a catálise.¹⁸ Nesse contexto, catalisadores sólidos básicos têm sido empregados por nosso grupo de pesquisa no estudo das reações de degradação de organofosforados^{10,19}. Vale mencionar que na catálise heterogênea a caracterização dos catalisadores é importante para que se tenha um bom entendimento do mecanismo reacional.¹⁰

2.3.1 Caracterizações de Catalisadores

Os fenômenos de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a caracterização de algumas propriedades dos catalisadores. A adsorção, por exemplo, é o fenômeno onde ocorre a acumulação de uma substância sobre a superfície da outra, o adsorvato sobre o adsorvente. Nesse âmbito, dependendo das forças de adsorção existentes entre adsorvato e adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.¹⁴ Na tabela 1, são apresentadas algumas diferenças.²⁰

Tabela 1: Diferenças entre adsorção física e adsorção química. Adaptado da referência [20].

Adsorção Física	Adsorção Química
Força de van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferências de elétrons
Fenômeno geral para cada espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Há formação apenas de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece em altas temperaturas
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Por estas diferenças apresentadas, é de extrema importância à caracterização dos materiais catalíticos utilizados nas reações estudadas, para que se tenha um entendimento do mecanismo reacional, bem como dos processos de adsorção e dessorção envolvidos em uma reação química.¹⁴

Na adsorção física uma das formas de caracterização é a determinação da área superficial, utilizando o método matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller). A área superficial é a superfície disponível para que a reação aconteça, permitindo uma disponibilidade adequada de grupos na superfície catalítica. Em uma relação direta com as aplicações, quanto maior a superfície disponível para ancoragem dos reagentes, maior será o número de sítios ativos por massa do catalisador.²¹

Por outro lado, a adsorção química ou quimissorção é utilizada para determinar a basicidade ou acidez de um catalisador. A técnica de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono (TPD) permite determinar a força dos sítios básicos presentes. A utilização na técnica de moléculas sondas como, por exemplo, NH_3 e CO_2 , fazem com que estas formem diferentes interações com os grupos na superfície de contato dos óxidos. A dessorção em temperaturas elevadas mostra a força dos sítios catalíticos existentes na superfície.²²

Recentemente, o estudo da reação de propanólise do paraoxon metílico (DMPNPP), catalisada heterogeneamente por MgO , Al_2O_3 , $\text{Er/TiAl}_2\text{O}_5$ e MgAl_2O_4 mostrou uma excelente atividade catalítica, comparado à reação de propanólise espontânea.^{10,11,19}. Assim, caracterizar as propriedades físicas e químicas destes óxidos se torna etapa fundamental para entender e aprimorar as reações catalisadas heterogeneamente.

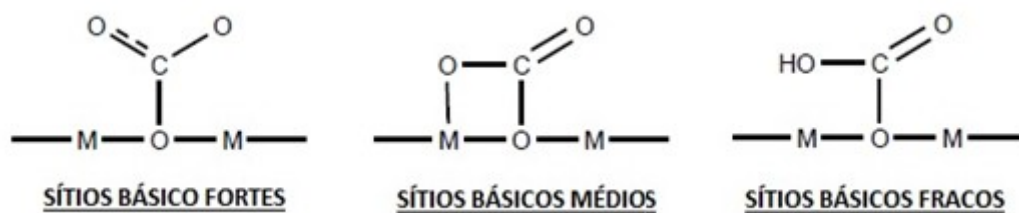
2.3.2 Óxido de Magnésio

O óxido de magnésio é um mineral sólido branco que pode ser obtido por meio de calcinação controlada do minério denominado Magnesita. Ainda, pode ser obtido utilizando diferentes métodos, tais como: hidratação de óxidos comerciais, coprecipitação, e outros.¹⁰ É da classe dos óxidos básicos, tem fórmula empírica MgO e é formado por uma ligação iônica entre Mg^{2+} e O^{2-} . Seu caráter básico é determinado em sua superfície pelo ponto isoelétrico de aproximadamente 12.²³

O MgO possui diversas aplicações tecnológicas nas indústrias química e farmacêutica, na agricultura e na pecuária. Este óxido básico pode ser utilizado tanto na forma pura ou misturado a outros óxidos, e é utilizado como precursor de inúmeros materiais cerâmicos.¹⁰ Como mencionado anteriormente a presença de sítios básicos na sua superfície o torna um catalisador em potencial para a destruição de poluentes, como por exemplo, os organofosforados.^{10,19,24}

Através da técnica de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono (TPD) Verziu e colaboradores determinaram a força dos sítios básicos de MgO nanocristalinos. Foram então classificados em sítios: fracos (dessorção de CO_2 entre 20 °C e 160 °C), médios (dessorção de CO_2 entre 160 °C e 400 °C) e fortes (dessorção de CO_2 acima de 400 °C).^{25,26} Com isso, Tsuji e colaboradores afirmaram que na superfície do MgO ocorre a adsorção da molécula de dióxido de

carbono em três caminhos diferentes, dependendo da força básica dos sítios presentes, conforme mostrado no Esquema 2.²⁷



Esquema 2: Interação entre CO₂ e MgO. Adaptado da referência[27].

As diferentes maneiras e métodos possíveis para a utilização dos catalisadores, neste caso, o óxido de magnésio, demonstram a importância de estas reações serem minuciosamente estudadas, buscando sempre atingir os resultados mais ativos e aplicáveis.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a atividade catalítica do óxido de magnésio com diferentes propriedades na reação de propanólise do paraoxon metílico.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar um óxido de magnésio mediante método de hidratação a partir do óxido magnésio de procedência comercial;
- Determinar as propriedades físicas e químicas através das análises termogravimétricas (TGA), análise de adsorção de nitrogênio (B.E.T.) e dessorção termoprogramada de dióxido de carbono (TPD) dos seguintes óxidos de magnésio: MgO_Nano (procedência comercial) e MgO_Hid (obtido pelo método de hidratação do óxido comercial);
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais catalíticos: MgO_Hid, MgO_Nano e MgO_Cop;
- Ampliar os estudos do MgO comercial através da influência da razão mol de substrato por grama de catalisador nas constantes de velocidade.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e Reagentes

Tabela 2: Reagentes obtidos comercialmente e/ou sintetizados pelo grupo de pesquisa.

Reagentes/Solventes	Marca	Pureza
Óxido de Magnésio Comercial (MgO)	Vetec (021953)	P.A.
Óxido de Magnésio Nano Comercial (MgO_Nano)	Aldrich (9831V)	P.A.
Óxido de Magnésio Sintetizado (MgO_Cop) *	-	-
Álcool Propílico (1-Propanol)	Vetec	99,5%
Dimetil 4-nitrofenil fosfato (DMPNPP) *	-	-
Gás Argônio	White Martins	Analítico
Álcool Etílico	Vetec	99%
Tris (Hidroximetil) amino metano ultra puro	Vetec (1008732)	99%
Cloreto de Sódio	Synth	99%

*Sintetizado pelo grupo de trabalho do laboratório.¹⁰

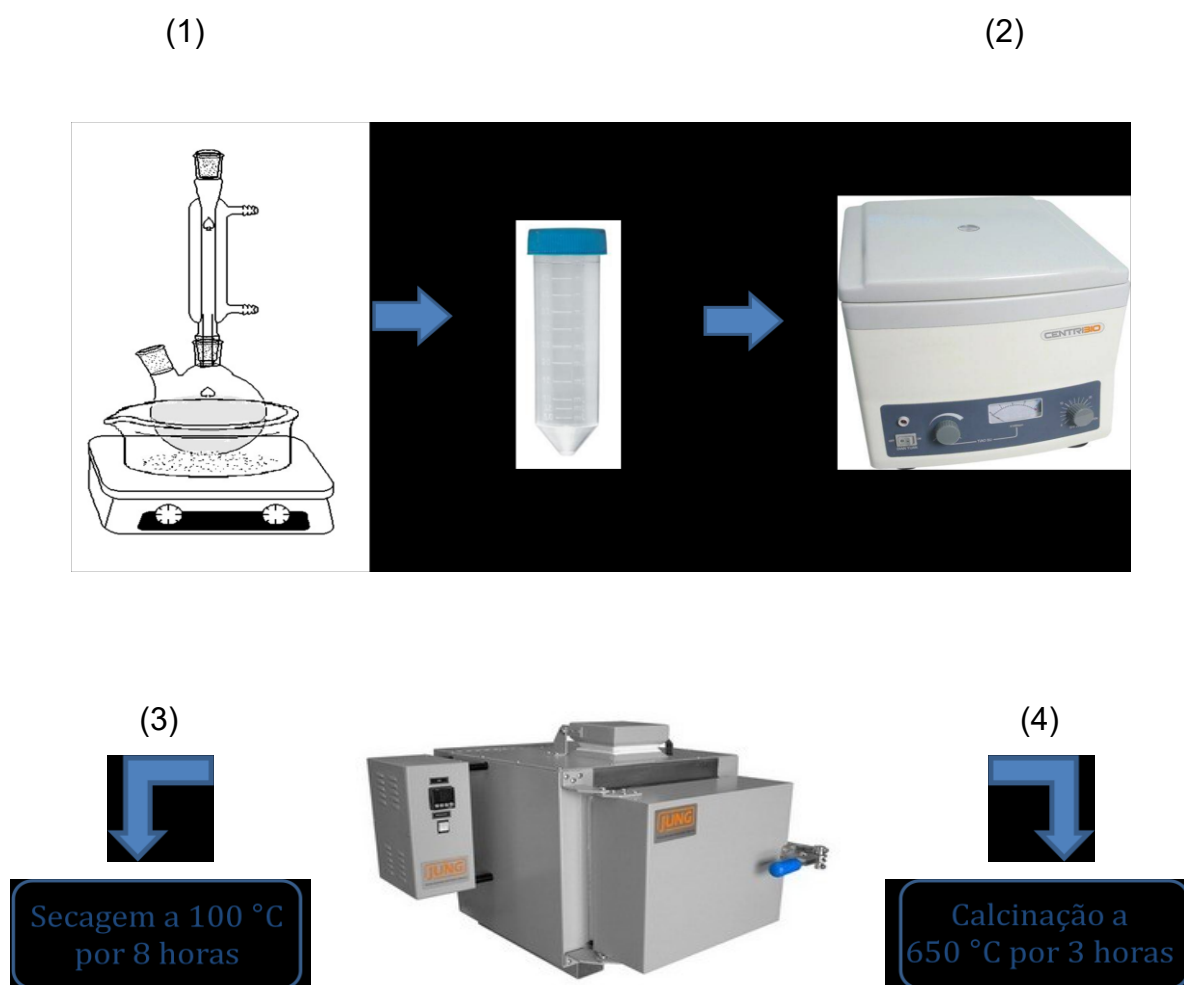
Tabela 3: Materiais utilizados.

Materiais	Marca	Modelo
Balança analítica	Bioprecisa	FA2104N
Cadinho de porcelana	Chiarotti	M-46
Mufla	Jung	LF00910
Dessecador	-	-
Peneira Molecular 3 Å**	Sigma-Aldrich	#MKBG1966V
Termômetro	-	-
Banho termostatizador	TECNAL	TE-2000
Agitador Magnético	IKA C-MAG	HS 4
Barra Magnética	-	-
Agitador tipo Vórtex	BIOMIXER	QL-901
Centrífuga	Interprise	C-1008G
Micropipeta automática 2	Discovery C.	XRF-2
Micropipeta automática 3	Digipet	XRF-3
Micropipeta automática 4	Labmate pro	XRF-4

**teor de água de 0,07 % v/v, determinado por titulação Karl Fischer.

4.2 Hidratação do Óxido de Magnésio comercial

Para preparar o MgO hidratado (MgO_Hid) utilizando o método de hidratação foi adicionada água deionizada ao óxido de magnésio comercial em um balão de fundo redondo. A mistura foi mantida em refluxo a 80 °C sob agitação constante durante 3 horas (1), conforme mostrado no esquema 3. Após esta etapa a mistura foi centrifugada para separação do sólido da fase aquosa (2). O sólido foi colocado na mufla para secagem, com temperatura de 100 °C durante 8 horas. Após esta operação, o sólido foi calcinado a 650 °C por 3 horas (4). O esquema 3 mostra a representação do método de hidratação do óxido comercial.



Esquema 3: Representação do método de hidratação utilizando óxido comercial.

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi utilizado para análise termogravimétrica um equipamento Shimadzu (modelo TG-50) no Laboratório de Cristais Líquidos (LCL) do Departamento de Química – UFSC. Este equipamento permite a determinação de perda de massa dos catalisadores MgO_Hid e MgO_Nano em função da temperatura. As análises foram realizadas em atmosfera oxidante com variação de temperatura de 25°C a 800 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.2 Adsorção Física do Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poro e Volume de Poro

Foi utilizado o equipamento Nova 2200e (Quantachrome) do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LaCFI) do Departamento de Química – UFSC. A caracterização dos catalisadores MgO_Hid e MgO_Nano foi através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido. O tratamento térmico das amostras foi realizado sob vácuo a 300 °C durante 1h. Para determinação da área superficial foi utilizado o método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) e para determinação de tamanho e volume de poro o método utilizado foi o de Barrett-Joyner-Halenda²⁸ (B.J.H.).

4.3.3 Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD-CO₂)

Foi utilizado o equipamento ChemBET 3000 (Quantachrome) do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LaCFI) do Departamento de Química – UFSC. A amostra foi tratada, *in situ*, em atmosfera de hélio em uma taxa de 100 mL min⁻¹ a 450 °C por 50 minutos. Após o resfriamento a temperatura ambiente foi realizada a adsorção das moléculas de CO₂ com uma taxa de 100 mL min⁻¹ durante 40 minutos. Após esta etapa os catalisadores foram submetidos à passagem de gás hélio por 30 minutos, para remoção de CO₂ adsorvido fisicamente. Por fim, sob fluxo de gás hélio foi realizada a dessorção de CO₂ com uma taxa de 100 mL min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 30° C a 950 °C (10 °C min⁻¹). Para quantificação foi realizado uma calibração com três injeções consecutivas utilizando volumes conhecidos da molécula sonda (sem a amostra), para obter uma relação entre a área dos picos e a quantidade de molécula sonda.

4.4 Testes catalíticos

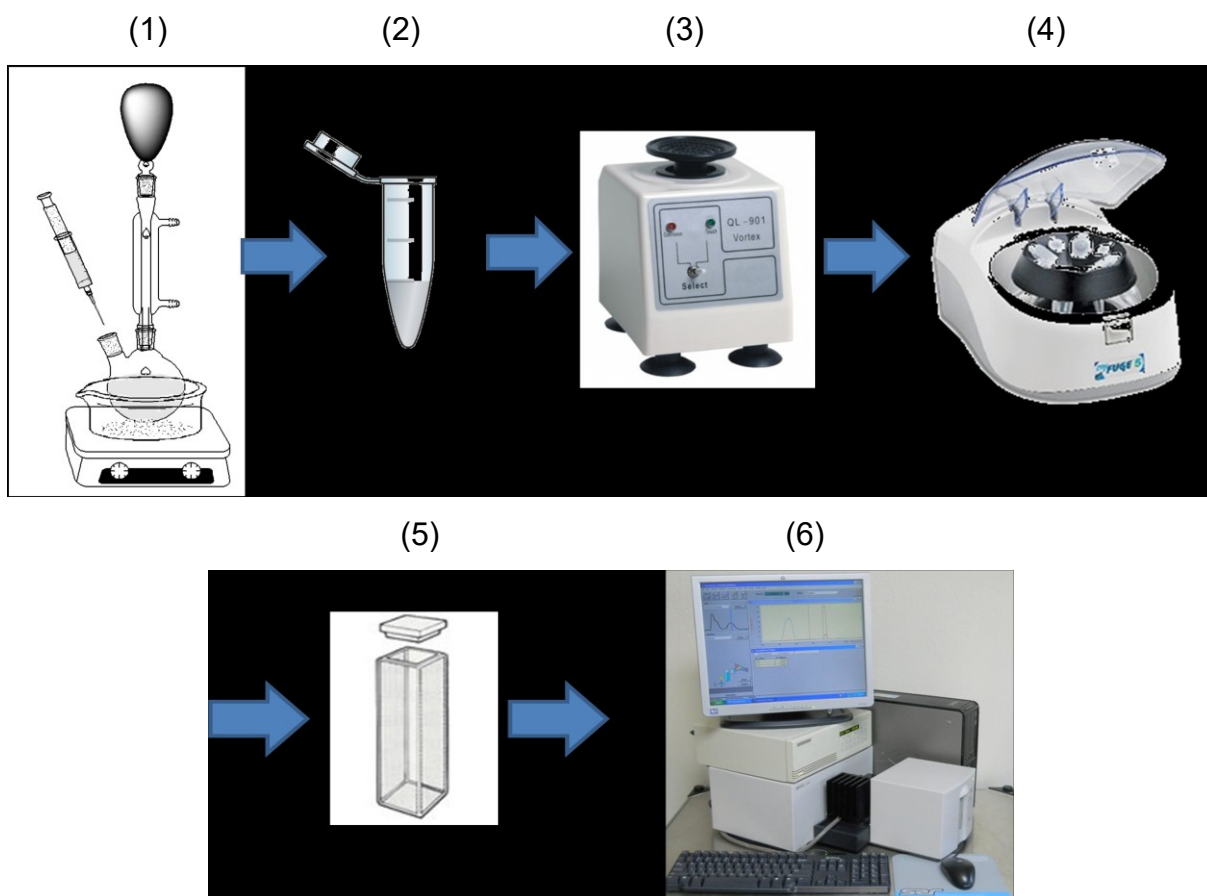
Para a realização do estudo cinético, inicialmente, foi realizado o tratamento térmico em uma mufla, conforme descrito na Tabela 4. Para os catalisadores MgO comercial¹⁹ e MgO_Cop¹⁰, foi de acordo com os dados da literatura.

Tabela 4: Temperaturas definidas na análise Termogravimétrica (TGA).

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
MgO_Hid	450	45	10
MgO_Nano	350	45	10
MgO*	450	45	10
MgO_Cop*	450	45	10

*Dados da literatura.¹⁰

O esquema 4 mostra as etapas realizadas nos testes catalíticos. As reações são realizadas em um sistema com agitação magnética (640 rpm), mantido sob condições de refluxo a 80 °C, em atmosfera de Argônio.¹⁹ Numa reação típica, é utilizado um balão de fundo redondo de 50 mL, com 300 mg do catalisador, 20 mL de 1-propanol seco em peneira molecular 3A e uma alíquota do substrato, mostrado em (1). Em tempos pré-determinados, são retiradas alíquotas de 200 µL do meio reacional, com auxílio de uma seringa de vidro, e transferidas para um eppendorf, etapa (2), misturadas com 350 µL de etanol e 350 µL de solução tampão Tris. A mistura é agitada em um vórtex (3) e centrifugada durante 1 minuto (4). Em seguida, na etapa (5), uma alíquota de 700 µL do sobrenadante é adicionada em uma cubeta de quartzo contendo água destilada e etanol, num volume final de 2,4 mL.¹⁹ Por fim, o acompanhamento cinético foi realizado, conforme esquema 1, onde foi monitorado o produto final, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da marca HP, monitorando-se a absorbância do 4-nitrofenolato em ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$), na etapa (6). O método acima descreve os volumes utilizados para a avaliação dos materiais catalíticos MgO_Hid, MgO_Nano e MgO_Cop, e a razão utilizada na reação foi de $4,61 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{substrato}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$. Para outras razões de substrato/catalisador foi necessário utilizar alíquotas proporcionais à concentração de DMDNPP.



Esquema 4: Representação do método utilizado nos testes catalíticos.[19]

4.4.1 Efeito da relação mol de substrato por massa de catalisador (mol/g) na reação de propanólise do DMPNPP

Na Tabela 5, estão apresentadas as razões mol de substrato por grama de MgO que foram empregadas no estudo da influência da razão mol de substrato por grama de catalisador nas constantes de velocidade. As reações foram realizadas conforme procedimento descrito no item 4.4.

Tabela 5: Valores utilizados para o aumento da razão de substrato/catalisador (mol/g).

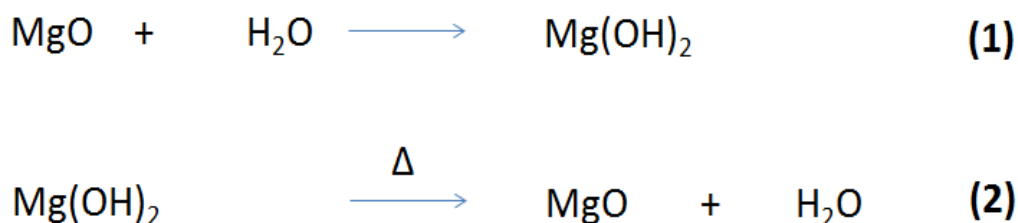
Razão (substrato/catalisador)	Massa de catalisador (g)	Volume de substrato (μL)	Mol de substrato (mols)
$4,61 \times 10^{-6}$	0,300	11	$1,38 \times 10^{-6}$
$7,55 \times 10^{-6}$	0,300	18	$2,27 \times 10^{-6}$

$1,68 \times 10^{-5}$	0,300	40	$5,03 \times 10^{-6}$
$3,15 \times 10^{-5}$	0,300	75	$9,47 \times 10^{-6}$
$6,71 \times 10^{-5}$	0,300	160	$2,01 \times 10^{-5}$
$8,39 \times 10^{-5}$	0,300	200	$2,52 \times 10^{-5}$
$4,61 \times 10^{-4}$	0,030	110	$1,38 \times 10^{-5}$
$2,31 \times 10^{-3}$	0,003	55	$6,92 \times 10^{-6}$
$4,61 \times 10^{-3}$	0,003	110	$1,38 \times 10^{-5}$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidratação do Óxido de Magnésio comercial

O método de hidratação do óxido de magnésio comercial teve como principal objetivo a alteração das propriedades físicas (texturais) e químicas do catalisador, em relação ao MgO comercial. A adição da água promove a formação de Mg(OH)_2 . O tempo de 3 horas com refluxo a 80°C foi importante para que formasse o produto da etapa (1), conforme mostrado no esquema 3. Após a etapa de separação do sólido da fase aquosa, o sólido foi mantido em uma mufla numa temperatura de 100°C por 8 horas para evaporação da água em uma condição mais branda, que não provocasse uma alteração/colapso na nova estrutura de poros. Na etapa final, o catalisador foi calcinado a 650°C por 3 horas para que levasse a formação do MgO novamente (etapa 2), com uma área superficial maior, assim como, características básicas diferentes em relação ao óxido comercial de partida. O esquema 3 mostra as etapas do método de hidratação.



Esquema 5: Formação do óxido de magnésio pelo método de hidratação.

5.2 Caracterização dos materiais catalíticos

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nos perfis das curvas de TGA (Figura 5) o MgO_Hid mostrou que há uma perda significativa de massa entre 350 e 400°C e outra menos significativa entre 400 e 650°C . Para o MgO_Nano não houve perda significativa ($< 5\%$) quando comparada aos catalisadores MgO_Hid, e MgO^{19} . Possivelmente, no caso do MgO_Nano, as perdas de massa devem-se a eliminação de água e dióxido de carbono da superfície do catalisador.

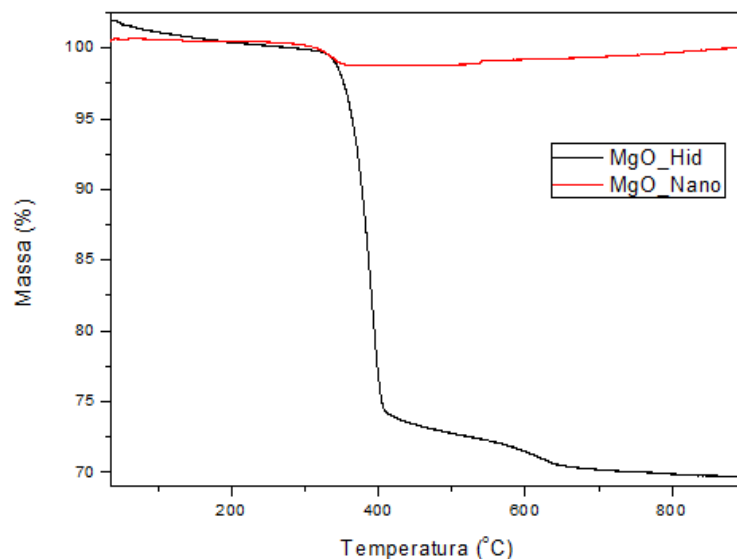


Figura 5: Análises termogravimétricas (TGA), MgO_Hid e MgO_Nano.

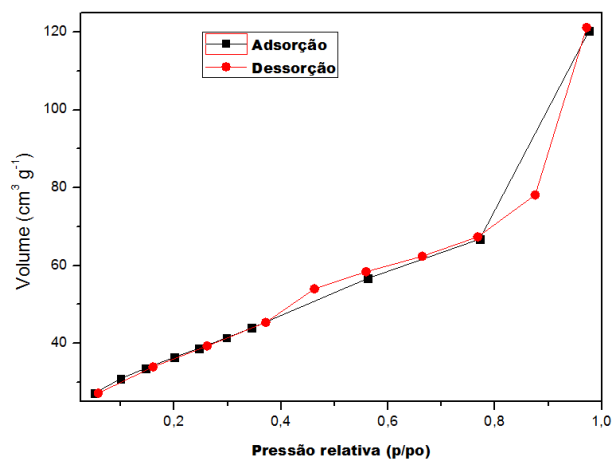
5.2.2 Análise de Adsorção Física do Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poros e Volume de Poro

As propriedades texturais dos catalisadores são de extrema importância na catálise heterogênea. As análises de área superficial, volume e diâmetros de poros estabelecem parâmetros fundamentais para o seu desempenho.

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais catalíticos. O gráfico mostra uma relação entre o volume de gás N₂ adsorvido ou dessorvido pelo catalisador com a pressão do gás a uma temperatura constante, em torno de -196 °C.^{14,21} As características das isotermas mostram que a adsorção de N₂ não é muito alta em $p/p^\circ \rightarrow 0$ (zero) indicando pouca quantidade de microporos; há um aumento de N₂ adsorvido para p/p° entre 0,2 a 0,8; a partir de 0,8 ocorre um aumento considerável até a região p/p° de 1,0; acima de 1,0 a isoterma tende a se aproximar ao eixo y.

Desta forma, as isotermas são classificadas como sendo do tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos típicos, com raio de poro $10 < r < 250$ (Å).²⁰

a)



b)

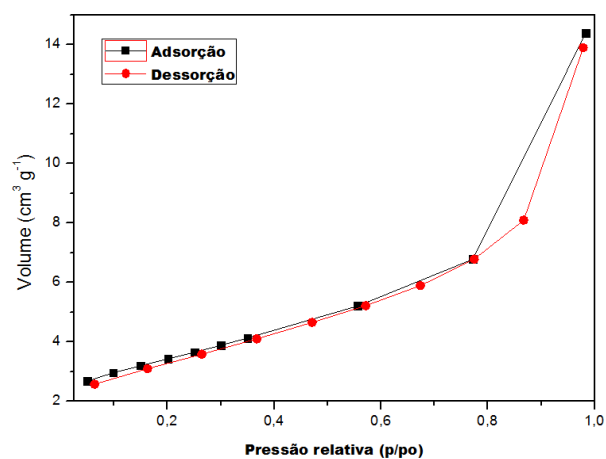
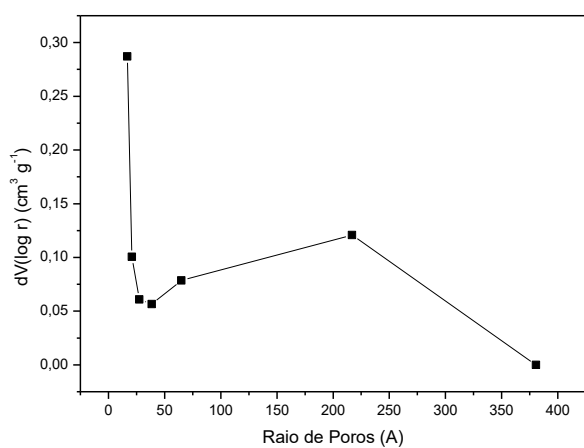


Figura 6: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o (a) MgO_Hid e (b) MgO_Nano.

Na Figura 7 são apresentadas as curvas de distribuição de raio de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)²⁸, onde pode-se observar uma predominância de mesoporos.

a)



b)

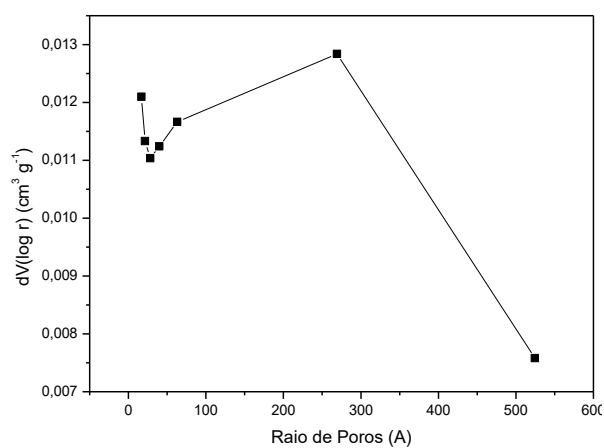


Figura 7: Curvas de distribuição de raios de poro obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do (a) MgO_Hid e (b) MgO_Nano. Foi utilizado o ramo de dessorção para o método BJH.[28]

Na Tabela 6 são apresentados os valores de área superficial específica para o MgO_Hid, MgO_Nano, MgO comercial (MgO*)¹⁹. O MgO_Nano apresentou uma área superficial específica consideravelmente baixa, porém o seu raio médio de poro mostra que é possível a difusão das moléculas do DMPNPP (raio cinético estimado de 5,1 Å) na estrutura interna dos poros.¹⁰ Em relação ao MgO_Hid, os resultados mostram que houve uma diminuição da área superficial, do volume de poro e do raio médio de poro, em comparação ao MgO comercial. Isso mostra que o método de hidratação promove uma diminuição da superfície disponível aos reagentes. Ainda, conforme literatura o MgO_Cop apresenta a menor área superficial (10,03 m² g⁻¹) entre os óxidos estudados.¹⁰

Tabela 6: Propriedades texturais calculadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	VP _{BJH} (cm ³ g ⁻¹) ^b	RP (Å) ^c
MgO_Nano	11,99	0,022	37,13
MgO_Hid	129,50	0,019	28,70
MgO*	176,00	0,397	45,20

^aS_{BET}: área superficial específica; ^bVP_{BJH}: volume de poro; ^cRP: raio médio de poro.
*MgO comercial¹⁹.

5.2.3 Análise de Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD-CO₂)

A análise de Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD-CO₂) indica uma correlação com número e força dos sítios básicos. Para medir a basicidade foi utilizado o dióxido de carbono, porém, a análise da dessorção do CO₂ não mostra a basicidade real quantitativa do catalisador, e sim fornece uma medida que permite a comparação da basicidade de outros materiais catalíticos.²⁹

A tabela 7 apresenta a quantidade de CO₂ dessorvido (densidade dos sítios básicos) obtido pela análise de TPD-CO₂ para os catalisadores MgO_Nano, MgO_Hid e MgO comercial¹⁹. Cada pico de dessorção possui uma intensidade

relacionada ao CO₂ dessorvido, então, um pico com uma área maior equivale a uma quantidade maior de sítios básicos. De acordo com a temperatura de dessorção de CO₂ podemos dividir os sítios em três grupos: fracos, médios e fortes.²⁶

Tabela 7: Propriedades básicas dos materiais catalíticos.

Catalisador	Densidade dos sítios básicos (μmol CO ₂ / g de catalisador)			
	Total	Fracos (20 – 160 °C)	Médio (160 – 400 °C)	Forte (> 400 °C)
MgO_Nano		-	-	-
MgO_Hid	284,2	96,1	-	188,1
MgO*	1612,1	522,5	882,4	207,0

*MgO comercial¹⁹.

Os resultados mostram que o MgO_Hid apresenta em baixas temperaturas sítios fracos e em altas temperaturas sítios fortes. O método de hidratação inferiu diretamente para que não apresentasse sítios de basicidade média. Para o MgO nano não foi observada a presença de picos de adsorção, utilizando a mesma atenuação do MgO_Hid, um resultado que indica a presença de poucos sítios básicos. Na Tabela 7 está apresentado também o resultado para o MgO comercial conforme literatura¹⁹ que apresenta a maior quantidade de sítios básicos entre os catalisadores estudados.

5.3 Avaliação da atividade catalítica dos materiais catalíticos

Na Figura 8 estão apresentados os gráficos de absorbância em função do tempo para as reações de propanólise do DMPNPP catalisadas pelo MgO_Hid, MgO_Nano e MgO_Cop.

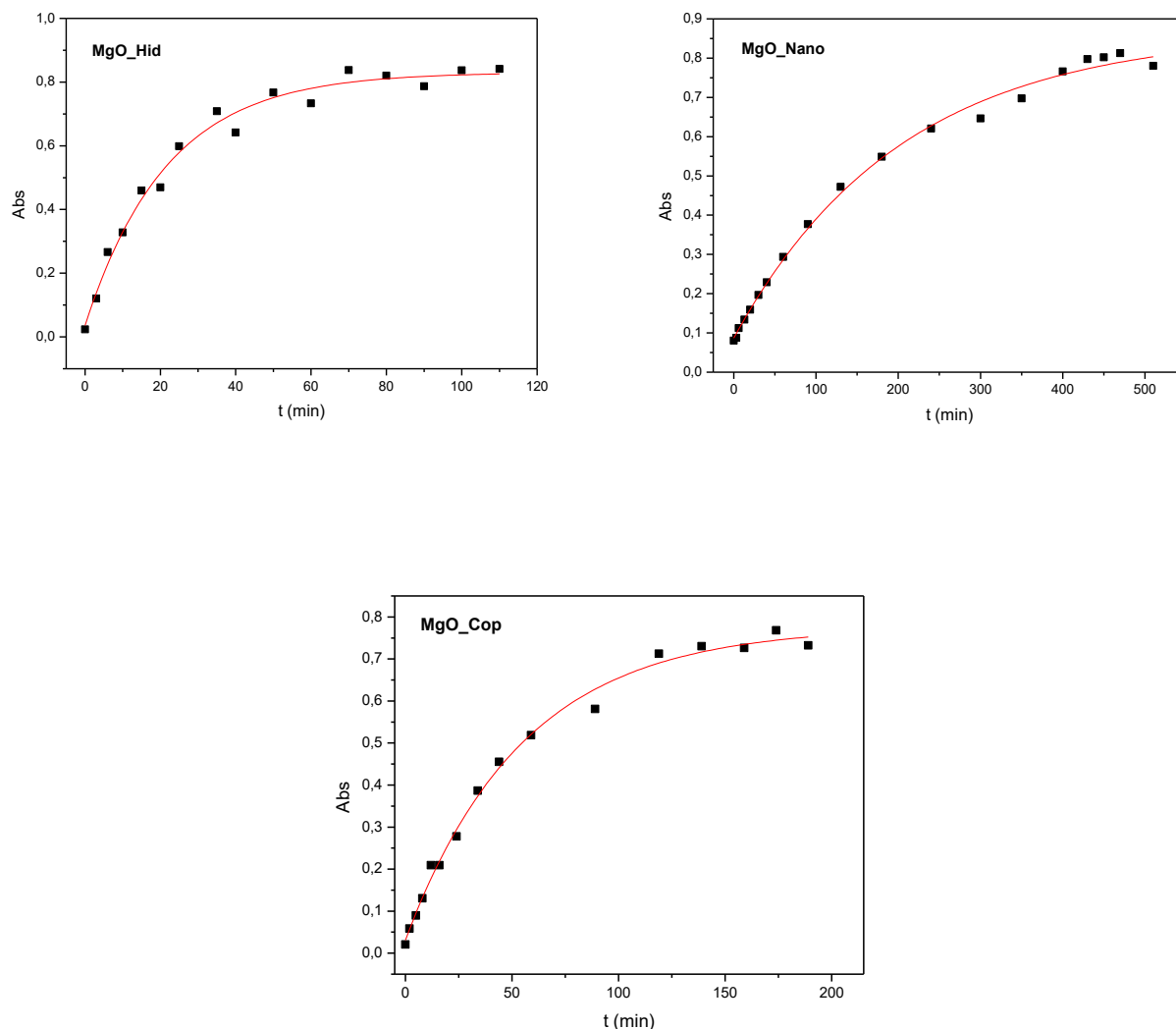


Figura 8: Gráficos de absorbância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por (a) MgO_Hid, (b) MgO_Nano e (c) MgO_Cop. Condições experimentais: razão substrato/catalisador (mol/g) = 4.61×10^{-4} , temperatura = 80 °C, velocidade de agitação = 640 rpm e atmosfera inerte.

Os gráficos são consistentes em todos os casos com um efeito catalítico importante e um comportamento cinético típica de reações de primeira ordem em relação ao DMDNPP. A constante de velocidade observada (k_{obs}) para cada catalisador, o efeito catalítico ($k_{\text{obs}}/k_{\text{prop}}$), relação entre a constante de velocidade na presença de catalisador (k_{obs}) e a constante de velocidade da propanólise espontânea do DMPNPP ($k_{\text{prop}} < 1,50 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$), estão apresentados na Tabela 8. A menor constante de velocidade observada (MgO nano) está relacionada ao catalisador que não apresentou densidade de sítios básicos nas condições

estudadas do TPD-CO₂. Já a maior constante de velocidade observada foi obtida utilizando o catalisador com a maior densidade de sítios básicos (MgO*).

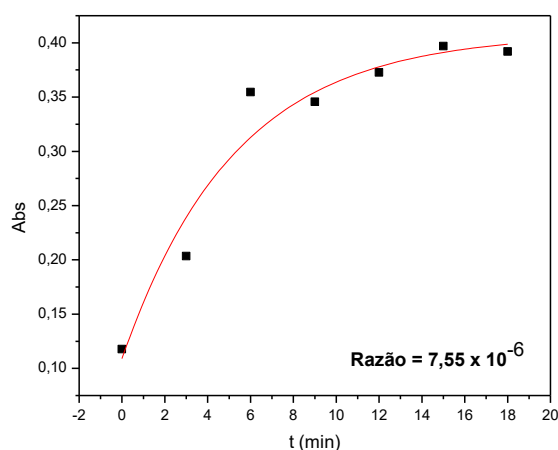
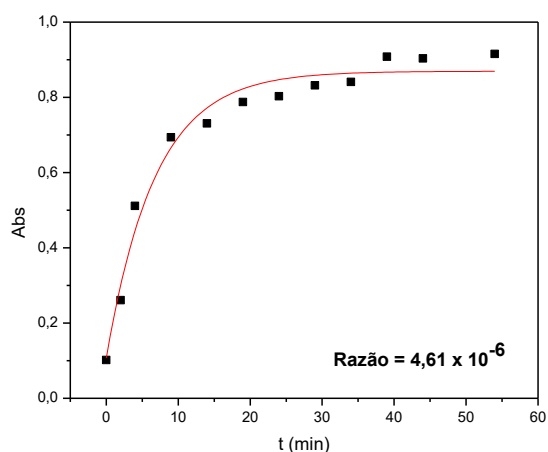
Tabela 8: Avaliação catalítica dos catalisadores MgO_Hid, MgO_Nano, MgO_Cop e MgO comercial.

Catalisador	Razão mol/g	k _{obs}	(k _{obs} /k _{prop})
MgO_Hid	4,61 x 10 ⁻⁴	7,65 x 10 ⁻⁴ s ⁻¹	5,1 x 10 ⁵
MgO_Nano	4,61 x 10 ⁻⁴	8,20x 10 ⁻⁵ s ⁻¹	5,5 x 10 ⁴
MgO_Cop	4,61 x 10 ⁻⁴	3,02 x 10 ⁻⁴ s ⁻¹	2,0 x 10 ⁵
MgO*	4,61 x 10 ⁻⁴	2,44 x 10 ⁻³ s ⁻¹	1,6 x 10 ⁶

*Dados da literatura¹⁹

5.3.1 Efeito da relação mol de substrato por massa de catalisador (mol/g) na reação de propanólise do DMPNPP

Nas Figuras 9 e 10 estão apresentados os gráficos de absorvância em função do tempo para o estudo da relação mol de substrato por massa de catalisador na reação de propanólise do DMPNPP catalisadas pelo MgO comercial. As condições experimentais foram: temperatura = 80 °C, velocidade de agitação = 640 rpm e atmosfera inerte.



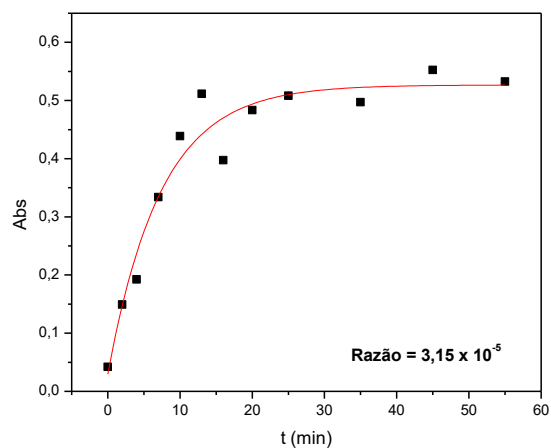
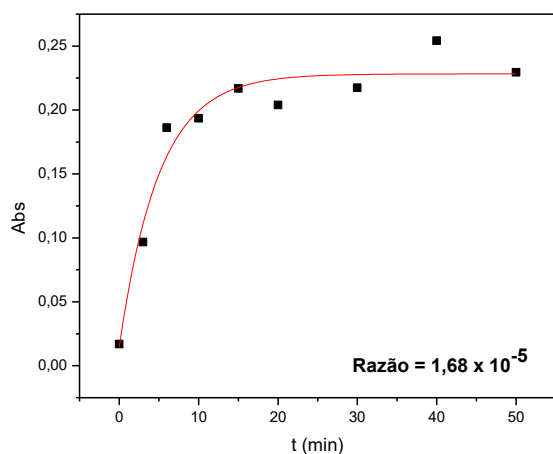
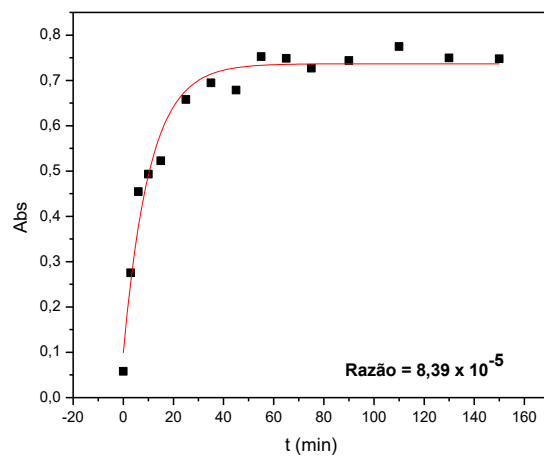
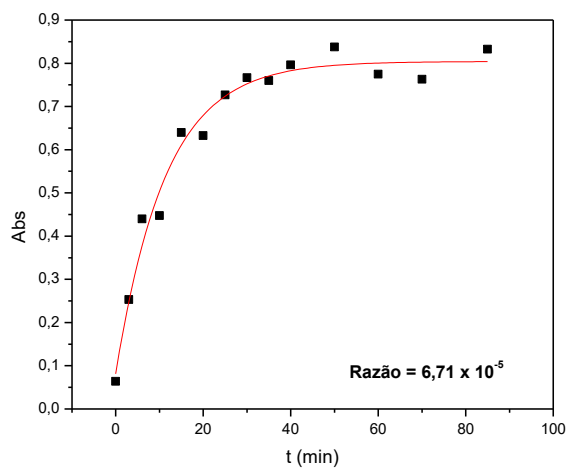


Figura 9: Gráficos de absorbância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por MgO comercial. Razões mol de substrato por grama de catalisador: $4,61 \times 10^{-6}$; $7,55 \times 10^{-6}$; $1,68 \times 10^{-5}$ e $3,15 \times 10^{-5}$.



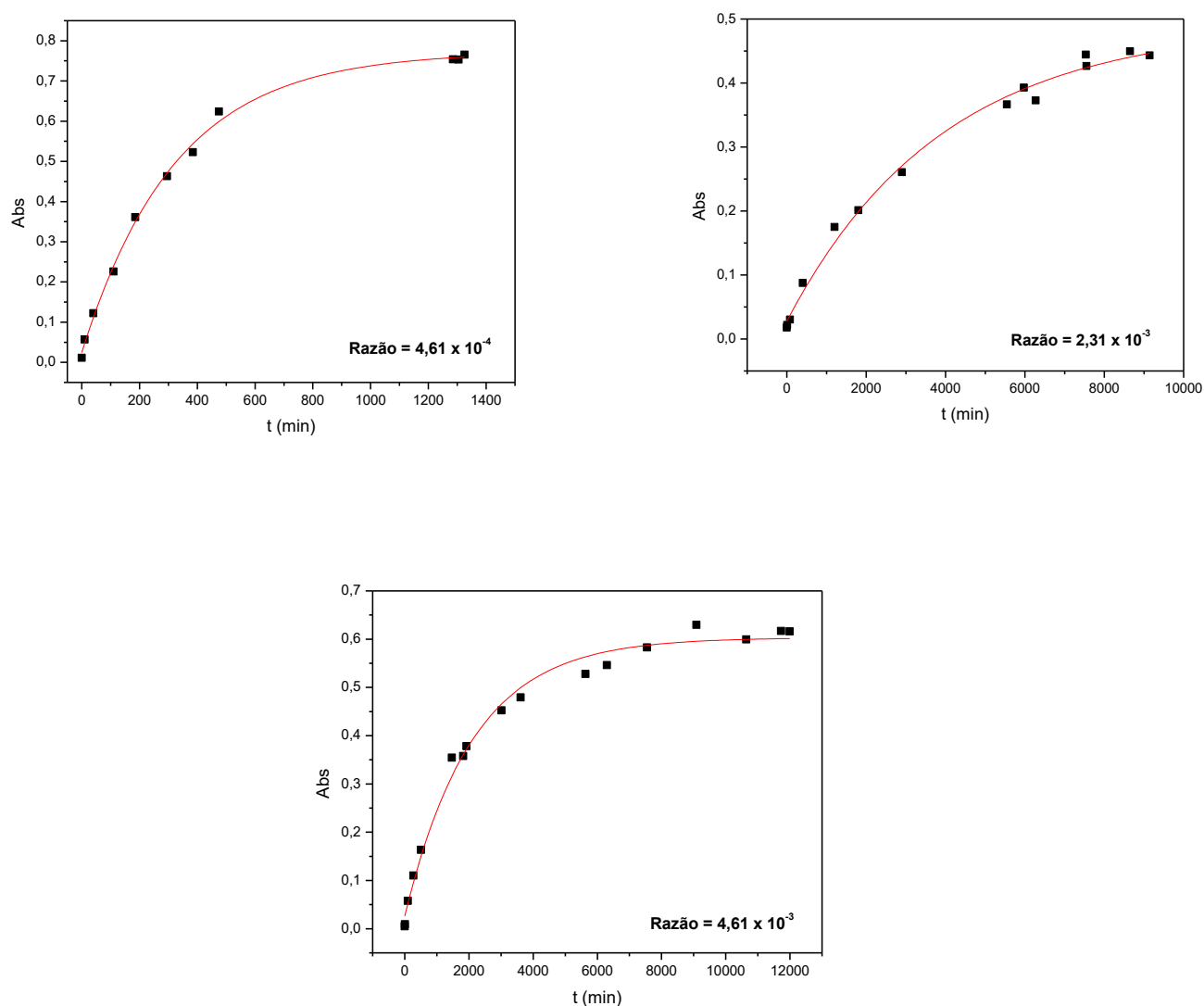


Figura 10: Gráficos de absorvância em função do tempo das reações de propanólise do DMPNPP catalisadas por MgO comercial. Razões mol de substrato por grama de catalisador: $6,71 \times 10^{-5}$; $8,39 \times 10^{-5}$; $4,61 \times 10^{-4}$; $2,31 \times 10^{-3}$ e $4,61 \times 10^{-3}$.

A tabela 9 apresenta os valores das constantes de velocidade (k_{obs}) em função da razão de mol de substrato por grama de catalisador e o efeito catalítico ($k_{\text{obs}}/k_{\text{prop}}$) em comparação com a reação de propanólise espontânea do DMPNP ($k_{\text{prop}} < 1,50 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$).

Tabela 9: Valores das constantes de velocidade (k_{obs}) e efeito catalítico (k_{obs}/k_{prop}) através da razão (substrato/catalisador) da cinética realizada.

Razão (substrato/catalisador)	k_{obs}	(k_{obs}/k_{prop})
$4,61 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^6$
$7,55 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^6$
$1,68 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^6$
$3,15 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^6$
$6,71 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-3}$	$9,73 \times 10^5$
$8,39 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^6$
$4,61 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^4$
$2,31 \times 10^{-3}$	$4,27 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^3$
$4,61 \times 10^{-3}$	$7,92 \times 10^{-6}$	$5,28 \times 10^3$

Partindo destes resultados, na Figura 11 têm-se o gráfico das constantes de velocidade em função das razões substrato/catalisador (mol/g) utilizadas (entre $4,61 \times 10^{-6}$ e $4,61 \times 10^{-3}$). O óxido de magnésio utilizado nesta etapa foi o comercial. Os resultados mostram que o aumento da razão substrato/catalisador (mol/g) provoca diminuição da constante de velocidade da reação, como esperado, possivelmente devido à saturação da superfície do catalisador. Os perfis cinéticos obtidos foram em todos os casos de primeira ordem em toda a faixa estudada de razões substrato/catalisador (mol/g). É importante salientar que com a menor razão substrato/catalisador (mol/g) a reação ocorre em 20 minutos; sendo que para a maior razão substrato catalisador, o tempo total necessário foi de 6000 minutos.

Apesar da diminuição nas constantes de velocidade com o aumento na razão substrato/catalisador (mol/g), o efeito catalítico ainda é satisfatório quando comparado com a propanólise espontânea.¹⁰

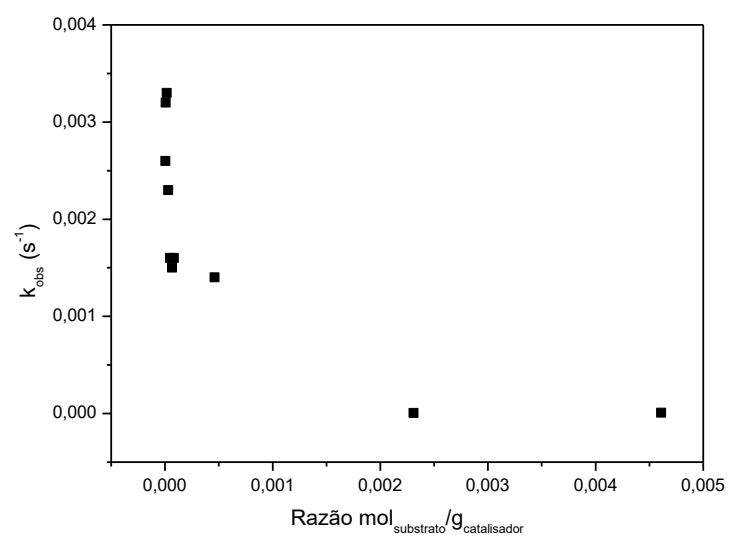


Figura 11: Constante de velocidade observada em função da razão substrato/catalisador (mol/g) para a reação de propanólise do DMPNPP catalisada por MgO. Condições experimentais: temperatura = 80 °C, velocidade de agitação = 640 rpm e atmosfera inerte.

6 CONCLUSÃO

As propriedades texturais (área superficial específica, volume de poro e raio de poro) dos materiais catalíticos preparados a partir do óxido de magnésio pelo método de hidratação, mostraram uma redução da área superficial em relação ao MgO comercial. Em todos os casos, o valor do raio de poro entre 10 Å e 250 Å, caracterizou estes materiais como mesoporosos e com isso uma estrutura interna dos poros que permite a difusão das moléculas dos reagentes.

De acordo com a análise de dessorção termoprogramada de CO₂, o MgO_Hid apresentou propriedades básicas diferentes do MgO comercial já estudado por nosso grupo de pesquisa.

Através dos testes catalíticos foi possível observar que todos os catalisadores utilizados MgO_Hid, MgO_Nano e MgO_Cop são ativos. Os efeitos catalíticos observados para os diversos óxidos estudados foram de $5,1 \times 10^5$ (MgO_Hid); $5,5 \times 10^4$ (MgO_Nano); $2,0 \times 10^5$ (MgO_Cop) e $1,6 \times 10^6$ (MgO). Isto mostra que os valores são proporcionais com a área superficial dos catalisadores utilizados.

O estudo da relação de mol de substrato por grama de catalisador para o óxido de magnésio comercial mostrou que com o aumento das razões substrato/catalisador (mol/g) observa-se uma diminuição da constante de velocidade. Este fato provavelmente está relacionado com a saturação da superfície do catalisador ou, alternativamente, pela adsorção dos produtos na superfície do catalisador. Porém com a maior razão substrato/catalisador, em um tempo reacional de 6000 minutos, o efeito catalítico é ainda significativo quando comparado com a propanólise espontânea.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A.; **A Química dos Agrotóxicos.** *Química Nova na Escola*, v. 34, p. 10-15, **2012**.
- ²SILVA, G. R.; JUNIOR, I. B.; FIGUEIROA-VILLAR, J. D.; **Defesa Química: Histórico, Classificação dos Agentes de Guerra e Ação dos Neurotóxicos.** *Química Nova*, v. 35, p. p. 2083-2091, **2012**.
- ³ANDEF. <http://www.undef.com.br>, acessada em Outubro 2016.
- ⁴PETRONILHO, E. C.; FIGUEROA-VILLAR, J. D.; **Agentes para Defesa Contra Guerra Química: Reativadores da Acetilcolinesterase Inibida com Organofosforados Neurotóxicos.** *Revista Virtual de Química*, v. 6, 671-686, **2014**.
- ⁵DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G. NOME, F. **The Chemistry of Phosphate Esters.** *Química Nova*, v. 26, p. p. 745-753, **2003**.
- ⁶KARDOS, S. A.; SULTATOS, L. G.; **Interactions of the Organophosphates Paraoxon and Methyl Paraoxon with Mouse Brain Acetylcholinesterase.** *ToxicolSci.* **2000**, 58, 118.
- ⁷WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; SOUZA, B. S.; FIEDLER, H. D.; NOME, F.; **Avanços Recentes na Decomposição de Triésteres de Fosfato Neurotóxicos.** *Revista Virtual de Química*, v. 6, 632, **2014**.
- ⁸WANDERLIND, E. H.; ORTH, E. S.; MEDEIROS, M.; SANTOS, D. M. P. O.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. **Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions.** *J Brazil ChemSoc.* **2014**, 25, 2385.
- ⁹MEDEIROS, M.; WANDERLIND, E. H.; MORA, J. R.; MOREIRA, R.; KIRBY, A. J.; NOME, F. **Major mechanistic differences between the reactions of hydroxylamine with phosphate di- and tri-esters††.** *Org BiomolChem***2013**, 11, 6272.
- ¹⁰ZIMMERMANN, L. M.; ALMERINDO, G. I.; MORA, J. R.; BECHTOLD, I. H.; FIEDLER, H. D. NOME, F. **Degradation of Methyl Paraoxon in the Presence of**

Mg²⁺-Al³⁺ Mixed Oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 26097-26105, **2013**.

¹¹ALMERINDO, G. I.; BUENO, P.; NICOLAZI, L. M.; WANDERLIND, E. H.; SANGALETTI, P.; LANDI, S. M.; SENA, L. A.; ARCHANJO, B. S.; ACHETE, C. A.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. **Propanolysis of Methyl Paraoxon in the Presence of Aluminum-Titanate-Supported Erbium Oxide.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, p. 22323-22329, **2016**.

¹²KHAN, S. A.; KIRBY, A. J. **The Reactivity of Phosphate Esters. Multiple Structure Reactivity Correlations for Reactions of Triesters with Nucleophiles.** *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1970**, 1172.

¹³VAN DER VEEN, I. DE BOER, J. **Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis.** *Chemosphere*, v. 88, p. 1119-1153, **2012**.

¹⁴CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, 1^a ed. *Editora Moderna*, 1981.

¹⁵DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C.; **Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica.** *Revista Virtual de Química*, vol 6, 840-871, **2012**.

¹⁶BUSACCA, C. A.; FANDRICK, D. R.; SONG, J. J.; SENANAYAKE, C. H.; **The Growing Impact of Catalysis in the Pharmaceutical Industry.** *Review*, **2011**.

¹⁷LENARDÃO E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.; **“Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e Sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa.** *Química Nova*, v. 26 No. 1, 123-129, **2003**.

¹⁸AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist.** Marcel Dekker, inc., **1995**.

¹⁹BURATTO, S. C., **Reações de Propanólise de Triésteres de Fosfato Catalisadas por MgO e Al₂O₃.** Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. **2014**.

- ²⁰TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à base de Divinilbenzeno.** *Química Nova*, v. 24 No. 6, 808-818, **2001**.
- ²¹SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** ed. Synergia, 2011.
- ²²AUROX, A. G. A. **Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal-Oxide Surfaces.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, p. 6371-6379, **1990**.
- ²³GULKOVA, D.; SOLCOVA, O.ZDRAZIL, M. **Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, p. 137-149, 2004.
- ²⁴ALVIM, R. S.; VAIS, V. S.; LEITÃO, A. A.; BORGES, JR. I.; **A Química Teórica a Serviço da Defesa Química: Degradação de Agentes Neurotóxicos em Superfícies de Óxido e Hidróxido de Magnésio.** *Revista Virtual de Química*, v. 6, p. 687-723, **2014**.
- ²⁵ARAMENDIA, M. A.; BORAU, V.; JIMENEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.URBANO, F. J. **Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface Properties of Various Magnesium Oxides and their Catalytic Activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction.** *Applied Catalysis a-General*, v. 244, p. 207-215, **2003**.
- ²⁶VERZIU, M.; COJOCARU, B.; HU, J. C.; RICHARDS, R.; CIUCULESCU, C.; FILIP, P.PARVULESCU, V. I. **Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts.** *Green Chemistry*, v. 10, p. 373-381, 2008.
- ²⁷TSUJI, H.; YAGI, F.; HATTORI, H.KITA, H. **Self-condensation of n-butyraldehyde over solid base catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 759-770, **1994**.
- ²⁸BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND,P. P.; Skold, R. *J Am Chem Soc.* p. 73, 3155. **1951**.
- ²⁹LI, E.; RUDOLPH, V. **Transesterification of Vegetable Oil to Biodisel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts.** *Energy & Fuels*, v. 22, p. 145-9, **2008**.